

## A mikroelemek légköri ülepedése Magyarországon

<sup>1</sup>MÉSZÁROS ERNŐ, <sup>1</sup>MOLNÁR ÁGNES és <sup>2</sup>HORVÁTH ZSUZSA

<sup>1</sup>Veszprémi Egyetem Analitikai Kémia Tanszék és

<sup>2</sup>ELTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest

A növények tápanyagellátásában és a talajok anyagforgalmában fontos szerepet játszik a légkör. A növények a levegőből különböző gázokat vesznek fel. Felhasználják továbbá mindazokat az anyagokat, amelyek a csapadékvízzel jutnak a talaj felszínére, illetve a talajba. Ennek megfelelően a légköri nedves ülepedés - a horizontális felszínre a csapadékvízzel időegység alatt hulló tömeg - meghatározása agrokémiai szempontból is jelentős. Különösen fontos kérdés ez napjainkban, amikor az emberi tevékenység különböző szennyező anyagok légkörbe bocsátásával a csapadékvíz kémiai összetételét jelentősen módosítja, megváltoztatva egyebek mellett az ökoszisztémák mikroelem-ellátottságát és -körforgalmát.

### A légköri mikroelemek eredete és előfordulása

A levegőben aeroszol részecskékhez kapcsolódó mikroelemek természetes, illetve antropogén forrásokból származnak. A két forrás jelentősége részben a tekintett elem, részben a tanulmányozott terület jellegének és kiterjedésének függvénye. Az 1. táblázat néhány elem forrását és a forrás intenzitásának (az egész Földre kiterjedő) mennyiségét adja meg NRIAGU (1989) tanulmánya alapján. Bár az adatok bizonytalansága nagy, a táblázat utolsó oszlopából világosan kitűnik, hogy ezek az elemek már globális léptékben is elsősorban az emberi tevékenység következtében kerülnek a légkörbe.

Az antropogén források aránya természetesen még nagyobb iparosodott területek esetén. Ugyanakkor szárazföldi viszonyok között egyes elemek jelentős mértékben a talaj és a kőzetek mállása útján jutnak a levegőbe. A két forrás relatív hatását az ún. dúsulási tényező (EF: "enrichment factor") kiszámításával becsülhetjük meg.

$$EF = (X/Ref)_{aeroszol} / (X/Ref)_{talaj},$$

1. táblázat

Néhány elem légköri forrásának típusa és erőssége NRIAGU (1989) szerint

(1) Elem	(2) A forrás típusa		(5) A forrás erőssége, Gg/év*		(6) Antropogén/ összes, %
	(3) Antropogén	(4) Természetes	(3) Antropogén	(4) Természetes	
Cd	a) színesfémkohászat, tüzelőanyag felhasználás, szeméttégetés	g) tengeri só, talaj- és biológiai részecskék	7,6	1,3	85
Cu	b) fémkohászat, tüzelőanyag felhasználás, vas- és acélgártás	g) tengeri só, talaj- és biológiai részecskék	35	28	64
Ni	c) fémkohászat, olajtüzelés, szénfelhasználás	h) tengeri só, talajrészecskék	56	30	65
Pb	d) közlekedés, színesfémgyártás, vas- és acélgártás	h) tengeri só, talajrészecskék	332	12	96
V	e) olajtüzelés	g) tengeri só, talaj- és biológiai részecskék	86	28	75
Zn	f) cink-kadmium, vas- és acélgártás	i) talajrészecskék, erdőtüzek, biológiai részecsk.	132	45	66

\*1 Gg =  $10^9$  g

ahol X a tekintett elem koncentrációja az aeroszolban, illetve a talajban (közvetekben), míg Ref valamilyen talajeredetű referencia elem koncentrációja (pl. Al, Ti vagy Fe). A 2. táblázat a K-pusztai állomáson 1991-ben mért koncentrációkat, valamint az alumíniumra vonatkoztatott dúsulási tényezőket mutatja be. [A mérések úgy történtek, hogy a részecskéket analitikai tisztaságú szűrőkön fogtuk fel és a mintákat nukleáris módszerrel az ATOMKI-ban elemeztük ki (KOLTAY, 1988)]. A talajra vonatkozó X/Ref arányt MASON (1966) átlagértéke alapján számítottuk. Amennyiben a dúsulási tényező értéke közel van egyhez (kisebb, mint kb. öt), akkor az illető elemet talaj eredetűnek, ellenkező esetben légszennyező anyagnak tekintjük. Látható, hogy a vas, a mangán és a titán elsősorban talaj eredetű, míg a többi elem (főleg a nagy koncentrációjú ólom és cink) az emberi tevékenység következtében kerül a levegőbe. Ez utóbbi forrásból származó részecskék meglehetősen kicsinyek ("finom" részecskék, kb. 1  $\mu$ m-nél kisebb sugárral). A felszín mállásából származó elemek általában nagyobb, ún. "durva" diszperzitású részecskéket alkotnak.

2. táblázat  
A különböző elemek légköri koncentrációja (X) és alumíniumra  
vonatkoztatott dúsulási tényezője (EF) a K-pusztai mérőállomáson  
1991-es mérések alapján (MOLNÁR et al., 1993)

(1) Elem	X <sub>aeroszol</sub> , ng/m <sup>3</sup>	EF
Al	131,0	1,0
Co	1,7	39,5
Cu	4,4	68,0
Fe	194,0	2,9
Mn	3,4	3,1
Ni	1,9	26,1
Pb	10,4	824,0
Ti	2,0	2,2
V	4,8	19,3
Zn	21,8	335,0

A mikroelemek száraz és nedves ülepedéssel kerülnek ki a levegőből. A száraz ülepedést a turbulens diffúzió (finom részecskék) és a gravitáció miatti szedimentáció (durva részecskék) alakítja ki, míg a nedves ülepedés a felhőképződés és csapadékhullás következménye.

### Csapadékkémiai mérések Magyarországon

Magyarországon csapadékkémiai méréseket KAZAY (1904) már a század elején végzett, aki a lehullott vízben az ammónium- és nitrátionok koncentrációját mérte és eredményeit agrokémiai szempontból értékelte. Az első hazai csapadékkémiai mérőhálózat 1968-1970 között működött (KOZÁK & MÉSZÁROS, 1971). A nyolc állomáson nyitott mintavevőkkel vett mintákban a legfontosabb anionok és kationok mennyiségét határoztuk meg és taglaltuk az eredmények mezőgazdasági jelentőségét. Egy későbbi tanulmányban (HORVÁTH & MÉSZÁROS, 1984) az automatikus (csak a csapadékhullás ideje alatt nyitott) mintavevőkkel gyűjtött csapadékvíz összetételét mutattuk be, elsősorban a környezet savasodása szempontjából. A különböző elemek (pl. nehézfémek) rendszeres vizsgálatát nemrég kezdtük meg. MÉSZÁROS és munkatársai (1993) egy állomáson egy év alatt naponta gyűjtött víz összetételét közölték. Jelen tanulmány célja az ország három különböző területére vonatkozó mikroelem-ülepedés bemutatása. A bemutatott ülepedések a talajtani-agrokémiai szakemberek számára megfelelő kiinduló adatokat szolgáltathatnak a légkörből származó, jelentős részben antropogén mikroelemek talajkémiai szerepének és hatásának hazai felméréséhez.

### Mintavétel és kémiai analízis

A havi mintákat 1992-ben három állomáson gyűjtöttük automatikus mintavevők segítségével. A mintavevő három fő részből áll: az érzékelőből, a fedelet mozgató motorból és magából a gyűjtőből. Csapadékhulláskor megváltozik az érzékelő elektromos ellenállása. Az elektromos jel működésbe hozza a motort, amely a fedél elmozdításával kinyitja a berendezést. A gyűjtőrész 23 cm átmérőjű tölsérből és 2 literes polietilén edényből áll. Az észlelő minden reggel megvizsgálja a mintavevőt és amennyiben volt csapadék, a mintát polietilén palackba önti. A mintákat  $\text{pH} = 2$  értékig salétromsavval savanyítja, majd hűtőszekrényben tárolja.

Az állomások az ország dunántúli (Farkasfa), Duna-Tisza közi (K-pusztá) és tiszántúli (Napkor) területén voltak közvetlen, nagyobb szennyező forrásoktól viszonylag távol. Farkasfán és Napkoron az Országos Meteorológiai Szolgálat radar obszervatóriumai működnek, míg K-pusztán a Szolgálat háttér-légszennyezettséget mérő központi állomása üzemel.

A mintákat az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén analizáltuk induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer segítségével (HORVÁTH et al., 1992). A mintákban tíz elemet (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V és Zn) mutattunk ki, miután a vizet imino-diecetsav-etil-cellulóz kelátképző ioncserélő mikrooszlopon  $\text{pH} = 5-6$ -nál dúsítottuk. [Megjegyezzük, hogy a kalcium és a magnézium kimutatása dúsítás nélkül, közvetlenül is lehetséges volt. Ezeket az elemeket azonban nem tárgyaljuk, mivel azt már előző tanulmányainkban megtettük (HORVÁTH & MÉSZÁROS, 1984).] Az ionokat kis térfogatú 2 M  $\text{HNO}_3$ -val eluláltuk és így vittük be a plazmába. Az említett elemek meghatározása jól reprodukálható, a kimutathatósági határok kielégítően alacsonyak. Az egyetlen problémát az ólom jelentette, amelynek kimutathatósági határa ( $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) elég magas. Ezért  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  határ alatt a fenti módszerrel végzett méréseket grafitkemencés atomabszorpciós spektrofotometriás analízissel ellenőriztük (HORVÁTH et al., 1992).

### A nedves ülepedés értékei

A 3. táblázat az egyes elemek légköri nedves ülepedését mutatja be a három állomáson. A számértékeket úgy kaptuk meg, hogy a csapadékvízben a fent leírt módon meghatározott koncentrációkat megszoroztuk a lehullott csapadék mennyiségével. A táblázatban a farkasfai kadmium ülepedést nem tüntettük fel, mivel értéke kb. egy nagyságrenddel nagyobb volt, mint a másik két állomáson. Az okok kiderítésére további vizsgálatok szükségesek.

A 3. táblázatból látható, hogy a vas, az ólom és a cink nedves ülepedése mindhárom állomáson meghaladja az  $5 \text{ mg m}^{-2} \text{ év}^{-1}$  értéket. A három elem közül a vas talaj eredetű, következésképpen durva részecskékhez kapcsolódik, amelyek főleg száraz ülepedéssel hagyják el a légkört. Ezzel szemben a szennyező

## 3. táblázat

Különböző elemek évi nedves ülepedése (mg/m<sup>2</sup> egységben) a három mintavételi helyen (A zárójeles számok a nyári féléves (április-szeptember) értékeket adják meg.)

(1) Elem	(2) Farkasfa (Dunántúl)	(3) K-pusztá (Duna-Tisza köze)	(4) Napkor (Tiszántúl)
Cd	-	0,45	0,57
Co	0,27	0,23	0,31
Cu	2,4	5,5	3,7
Fe	15	39	20
Mn	2,5	4,4	3,2
Ni	1,2	2,2	0,72
Pb	8,4	7,4	7,4
Ti	0,34	0,58	0,54
V	1,6	1,3	0,62
Zn	23	16	22
mm	659	477	435

*Megjegyzés:* A táblázat a kadmiumot is tartalmazza, amit az aeroszol mintákban nem mértünk, ugyanakkor a csapadékmintákban nem mutattuk ki az alumíniumot.

forrásokból származó cink és ólom kicsiny részecskéket alkot, amelyek a felhők keletkezési szintjéig is feljutnak. A két elem elsősorban a csapadékvízben kerül a felszínre. A vas ülepedése az alföldi állomáson a legnagyobb. Itt és a Tiszántúlon a nyári ülepedés dominál. Az ólom- és a cink- ülepedés területi változása nem jelentős, bár a legnagyobb értékeket a farkasfai állomáson kaptuk. Ez azonban a csapadékvíz mennyiségének közismert eloszlásával magyarázható.

Az olajtüzelésből származó vanádium ülepedése nyugatról keletre csökken. A csökkenés mértéke nem értelmezhető egyedül a csapadék mennyiségének változásával. A vason kívül a másik két talajeredetű elem (Mn, Ti) ülepedése is az Alföldön és a Tiszántúlon magasabb, ami a felszíni különbségekkel könnyen értelmezhető. Bár a különbség nem szignifikáns, a réz és a nikkel ülepedése az alföldi állomáson maximális. Tekintve, hogy ez a két elem fémfeldolgozásból származik, nem kizárt, hogy ennek oka a dunaújvárosi Cu- és Ni-kibocsátás. Az említett két elem ülepedése elsősorban a téli félévben jelentős. Végül a kobalt ülepedése nem mutat jellegzetes térbeli eloszlást. Ülepedése nyáron nagyobb mint a téli félévben, ami bizonyos talajhatásra utal. A Co eredetének kiderítése további vizsgálatokat igényel.

### A mikroelemek légköri mérlege

A 3. táblázatban látható három nedves ülepedési érték átlaga alapján kiszámoltuk a Magyarországra egy év alatt hulló teljes anyagmennyiségeket. Az eredményeket a 4. táblázat utolsó oszlopában adjuk meg. A táblázatban PACYNA és munkatársai (1984) alapján az egyes elemek országos antropogén emisszióját, valamint a száraz ülepedés értékeit is feltüntettük. ez utóbbiakat MOLNÁR és munkatársai (1993) közleményéből vettük át. A száraz ülepedést az idézett munkában csak az elsősorban emberi tevékenységből származó elemekre becsültük meg.

A 4. táblázatból kitűnik, hogy kobalt, réz, nikkel és ólom esetén a források és nyelők (ülepedés) lényegében kiegyenlítik egymást. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy az ország levegőjébe külföldi forrásokból kb. ugyanannyi szennyező anyag érkezik, mint amennyi a hazai forrásokból külföldre kerül. Ezzel szemben a főleg olajtűzelésből származó vanádium kibocsátása több, mint háromszorosa az ülepedésnek. Ennek megfelelően modell-számításaink azt mutatják, hogy az országban leülepedett vanádium két-harmada hazai forrásokból származik (MOLNÁR et al., 1992). Másrészt kadmium, mangán és cink esetén az ülepedés haladja meg az emissziót. Tekintve, hogy a mangán jelentős mértékben talaj eredetű (lásd 2. táblázat), ennél az elemnél a kb. kétszeres eltérés könnyen magyarázható. A kadmiumnál és cinknél azonban az ülepedés és a kibocsátás aránya rendre 6,5 illetve 7,1. Következésképpen az országban kiülepedett kadmium és cink elsősorban külföldön jut a levegőbe. Bár kadmiumra

#### 4. táblázat

Magyarországon antropogén forrásokból a levegőbe bocsátott (PACYNA et al., 1984) és a levegőből a felszínre jutó elemek teljes mennyisége ( t/év)  
(A száraz ülepedést MOLNÁR et al. (1993) alapján adjuk meg.)

(1) Elem	(2) Emisszió t/év	(3) Száraz ülepedés t/év	(4) Nedves ülepedés t/év
Cd	8	5,2	47
Co	24	8,8	25
Cu	509	26	359
Fe	?	?	2294
Mn	160	?	313
Ni	162	12	127
Pb	888	30	719
Ti	?	?	45
V	389	12	109
Zn	280	10	1891

*Megjegyzés:* A Cd száraz ülepedését BOZÓ & HORVÁTH (1992) adatai alapján becsültük.

ilyen számítást nem végeztünk, elméleti vizsgálataink szerint (MOLNÁR et al., 1992) a cink-ülepedésnek 19 %-át bocsátják ki hazai légszennyező források. Ezek az értékek azonban csak tájékoztató jellegűek, tekintve az alkalmazott módszer bizonytalanságait, valamint azt a tényt, hogy az emisszió-számítások a nyolcvanas évek elejére vonatkoznak. Az viszont a 4. táblázat adataiból világosan kitűnik, hogy a nedves ülepedés a mikroelemek légköri ciklusának szabályozásában milyen fontos szerepet játszik. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a levegőből a mikroelemek elsősorban a csapadékvízben érkeznek a talajra.

Jelen tanulmánynak, mely az OTKA (témaszám: 345) támogatásával készült, nem volt célja a légszennyeződésből származó mikroelemek (nehézfémek) talajtani jelentőségének tárgyalása. Kiinduló adatokat kívántunk szolgáltatni, amelyek agrokémiai vizsgálatokhoz szükségesek.

### Irodalom

- BOZÓ, L. & HORVÁTH, Zs., 1992. Atmospheric concentration and budget of lead and cadmium over Hungary. *Ambio*. **21**. 324-326.
- HORVÁTH, L. & MÉSZÁROS, E., 1984. The composition and acidity of precipitation in Hungary. *Atmospheric Environment*. **18**. 1843-1847.
- HORVÁTH, Zs., LÁSZITTY, A. & VARGA, I., 1992. The role of spectrochemical analysis in the determination of the composition of atmospheric precipitation and aerosol samples in remote environments. *Microchemical Journal*. **46**. 130-135.
- KAZAY E., 1904. A légköri csapadékok kémiai analysise. *Időjárás*. **8**. 301-306.
- KOLTAY, E., 1988. Particle induced X-ray emission: basic principles, instrumentation and interdisciplinary applications. In: *X-ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics*. (Eds: FERREIRA, J. G. & RAMOS, M. T.). NATO Advanced Study Institute Series. Plenum Publishing Corp. New York.
- KOZÁK M. & MÉSZÁROS E., 1971. Magyarországi csapadékvizek kémiai összetétele és mezőgazdasági jelentősége. *Agrokémia és Talajtan*. **20**. 329-352.
- MASON, B., 1966. *Principles of Geochemistry*. Wiley. New York.
- Mészáros, E. et al., 1993. Trace elements in precipitation water over Hungary. *Időjárás*. **97**. 35-41.
- MOLNÁR, A. et al., 1992. Long range transport of different elements in atmospheric aerosols: the case of Hungary. *Proc. 13th Int. Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Salt Lake City, Aug. 1992. 473-480. A. Deepak Publ.
- Molnár, A. et al., 1993. Elemental composition of atmospheric aerosol particles under different conditions in Hungary. *Atmospheric Environment*. (In press).
- NRIAGU, J. O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. **338**. 47-49.
- PACYNA, J. M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. **18**. 41-50.
- PACYNA, J. M., SEMB, A. & HANSEN, J. E., 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*. **36B**. 163-178.

*Érkezett: 1993. május 15.*

## Atmospheric Wet Deposition of Microelements in Hungary

<sup>1</sup> E. MÉSZÁROS, <sup>1</sup> A. MOLNÁR and <sup>2</sup> Zs. HORVÁTH

<sup>1</sup> University of Veszprém, Department of Analytical Chemistry, Veszprém and

<sup>2</sup> Eötvös Loránd University, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest

### Summary

The aim of this paper is to present the atmospheric wet deposition of ten elements over Hungary. Wet deposition values are based on the analyses of monthly precipitation samples collected at three sampling sites located in different geographical regions of the country.

The results obtained are presented in Table 3 where data are expressed in units of  $\text{mgm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ . Wet depositions are compared with emissions and dry depositions (Table 4). It is concluded that wet deposition provides a more significant removal process for atmospheric microelements than dry deposition. Finally, it is proposed to use these results as input data for soil chemistry evaluation.

*Table 1.* Type and strength of the atmospheric sources of some elements according to NRIAGU (1989). (1) Element. (2) Type of source. (3) Anthropogenic. a) Non ferrous metallurgy, fuel consumption, incineration of waste; b) Metallurgy, fuel consumption, iron and steel production; c) Metallurgy, oil heating, coal consumption; d) Transport, non ferrous metallurgy, iron and steel production; e) oil heating. (4) Natural. g) Sea salt, soil and biological particles; h) sea salt, soil particles; i) soil particles, forest fires, biological particles. (5) Strength of source. (6) Anthropogenic/Total, %.

*Table 2.* The atmospheric concentration (X) and enrichment factor (EF) related to aluminium of different elements at the K-Pusztas Station in 1991 (MOLNÁR et al., 1993). (1) Element.

*Table 3.* Yearly wet deposition (in  $\text{mg/m}^2$ ) of different elements at the three sampling points. (Numbers in parentheses denote the value of wet deposition for the summer half year - April-September). Remarks: The table contains cadmium values, which were not determined in aerosol samples, while aluminium was not traced in precipitation samples.

*Table 4.* Total amount of different elements from Hungarian anthropogenic sources and the total (dry and wet) deposition in Hungary. Dry deposition is determined on the basis of MOLNÁR (1993). (1) Element. (2) Emission, t/year. (3) Dry deposition, t/year. (4) Wet deposition, t/year. Remarks: Dry deposition of cadmium was estimated on the basis of data from BOZÓ & HORVÁTH (1993)